

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-149180

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 09-333611

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.11.1997

(72)Inventor : FUKUSHIMA HAJIME
NAKANISHI HIDEO

(54) DRY TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dry toner excellent in powder flowability, low temp. fixability and anti-hot offsetting property and not requiring a producing process such as comminuting by incorporating particles formed by the extension reaction and/or crosslinking reaction of an isocyanato group-contg. prepolymer with amines in an aq. medium.

SOLUTION: The dry toner contains a binder component comprising resin particles formed by the extension reaction and/or crosslinking reaction of an isocyanato group-contg. prepolymer with amines in an aq. medium. The wt. average mol.wt. of the prepolymer is $\geq 10,000$, preferably 20,000-10,000,000, especially preferably 30,000-1,000,000 from the viewpoint of anti-hot offsetting property. The isocyanato group-contg. prepolymer is, e.g. an isocyanato group-contg. polyester prepolymer or an isocyanato group-contg. epoxy resin prepolymer. The amines are, e.g. compds. obtd. by blocking polyamines with a releasable compd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-149180

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/087

識別記号

F I
G 0 3 G 9/083 2 1
3 3 1
3 3 3
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-333611

(22) 出願日 平成9年(1997)11月17日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 福島 元

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 中西 秀男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 乾式トナーおよびその製法

(57) 【要約】

【課題】 粉体流動性、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れ、粉砕等の製造工程が不要な乾式トナーを提供する。

【解決手段】 イソシアネート基含有プレポリマーを、水系媒体中でアミン類により伸長反応および/または架橋反応させて形成された粒子からなる乾式トナー。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート基含有プレポリマー

(A) を伸長反応および／または架橋反応させてなるトナーバインダー、および着色剤からなる乾式トナーにおいて、該乾式トナーが、該プレポリマー (A) の水系媒体中でのアミン類 (B) による伸長反応および／または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナー。

【請求項2】 該 (B) が、ポリアミン類 (B1) またはそれがブロック化された化合物 (B2) である請求項1記載の乾式トナー。

【請求項3】 該 (B2) が、ケチミン化合物である請求項2記載の乾式トナー。

【請求項4】 該プレポリマー (A) の構成成分が、ポリエステル (A1)、エポキシ樹脂 (A2) またはポリウレタン (A3) である請求項1～3のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項5】 該 (A1) が、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール (a) とポリカルボン酸 (b) との重縮合物である請求項4記載の乾式トナー。

【請求項6】 該 (A) の100℃における熔融粘度が2000ポイズ以下である請求項1～5のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項7】 該トナーバインダーが、該プレポリマー (A) を水系媒体中で伸長反応および／または架橋反応させた樹脂 (i) と、伸長反応または架橋反応させていない樹脂 (ii) からなり、(i) と (ii) の重量比が5/95～80/20である請求項1～6のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項8】 熱定着用乾式トナーとして用いられる請求項1～7のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項9】 水系媒体中に熱可塑性樹脂からなる組成物を分散させてトナー粒子を形成する乾式トナーの製法において、水系媒体中に分散させたイソシアネート基含有プレポリマー (A) をアミン類 (B) により伸長反応および／または架橋反応させることを特徴とする乾式トナーの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーおよびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱熔融することで定着することが行われてい

2

る。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が重要なことから、トナーはより低熔融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。一方、近年、高画質化、解像度の向上のためにトナーの小粒径化のニーズが強まっている。しかし、従来の混練粉碎トナーはその形状が不定型であるために、小粒径とした場合に粉体流動性が不十分となり、トナーの現像装置への供給が困難になるとともに、転写性が悪化する問題が生じる。

【0003】 上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特開昭57-109825号公報）、②ウレタン変性したポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特公平7-101318号公報）などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平7-56390号公報）が提案されている。

【0004】 さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、④着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平9-43909号公報）、⑤ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特開平9-34167号公報）が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、①～③に開示

50

3

されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。さらに、①および②に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。④および⑤に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、④に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。⑤に開示されているトナーは、低温定着性では④より優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。さらに、製造時に多量の溶剤を必要とし経済的でない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーおよびそのような乾式トナーを経済的に得る方法を開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、イソシアネート基含有プレポリマー(A)を伸長反応および/または架橋反応させてなるトナーバインダー、および着色剤からなる乾式トナーにおいて、該乾式トナーが、該(A)の水系媒体中でのアミン類(B)による伸長反応および/または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナーおよびその製法である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。

【0008】本発明の乾式トナーは、水系媒体中で、イソシアネート基含有プレポリマー(A)からなる分散体を形成させ、(A)とアミン類(B)との反応により、

(A)を伸長および/または架橋させて形成させた粒子からなる。本発明において、イソシアネート基含有プレポリマー(A)としては、イソシアネート基を有する、ポリエステルプレポリマー(A1)、エポキシ樹脂プレポリマー(A2)、ポリウレタンプレポリマー(A3)、ポリアミドプレポリマーなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(A1)、(A2)および(A3)であり、さらに好ましいものは(A1)および(A2)であり、特に好ましいものは(A1)である。

【0009】イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A1)としては、ポリオール(a)とポリカルボン酸(b)との重縮合物でかつ活性水素基を有す

4

るポリエステルを、さらにポリイソシアネート(c)と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシ基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0010】ポリオール(a)としては、ジオール(a-1)および3価以上のポリオール(a-2)が挙げられ、(a-1)単独、または(a-1)と少量の(a-2)の混合物が好ましい。ジオール(a-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物(通常1~10モル付加)；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物(通常2~10モル付加)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(a-2)としては、3~6価およびそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。

【0011】ポリカルボン酸(b)としては、ジカルボン酸(b-1)および3価以上のポリカルボン酸(b-2)が挙げられ、(b-1)単独、および(b-1)と少量の(b-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(b-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~

5

20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(b-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(b)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてもよい。

【0012】ポリオール(a)とポリカルボン酸(b)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0013】ポリイソシアネート(c)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロレートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート(α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0014】ポリイソシアネート(c)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A1)中のポリイソシアネート(c)構成成分の含有量は、耐ホットオフセット性、低温定着性、耐熱保存性の点で、0.5~40重量%で好ましく、さらに好ましくは1~30重量%、特に好ましくは2~20重量%である。

【0015】イソシアネート基を有するエポキシ樹脂プレポリマー(A2)としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)とエピクロロヒドリンの付加縮合物をポリイソシアネート(c)で変性したものなどが挙げられる。(c)としては前記と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。これらのうち好ましいものは、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの付加縮合物のイソシアネート変性物である。

【0016】イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマー(A3)としては、ポリオール(a)とポリイソシアネート(c)の重付加物で、(a)よりも

6

(c)を過剰に用いたものなどが挙げられる。(a)および(c)としては前記と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【0017】イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子当たり含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子当たり1個未満では、(A)の伸長および/または架橋反応物の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。また、(A)中のイソシアネート基をフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたものをを用いることもできる。

【0018】(A)の重量平均分子量は、通常1000~50000、好ましくは2000~40000、さらに好ましくは4000~20000である。1000未満または50000を超えると低温定着性とホットオフセット発生温度の差が悪化する。(A)の熔融粘度は、100℃において、通常2000ポイズ以下、好ましくは1000ポイズ以下である。2000ポイズを超えると粒子を形成させるのが困難となるか、または多量の溶剤が必要となり経済的でない。

【0019】アミン類(B)としては、ポリアミン類(B1)、(B1)を脱離可能な化合物でブロック化した化合物(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、および(B3)~(B5)のアミノ基を脱離可能な化合物でブロックした化合物(B6)などが挙げられる。ポリアミン類(B1)としては、ジアミン(B1-1)および3価以上のポリアミン(B1-2)が挙げられる。ジアミン(B1-1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジェチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B1-2)としては、ジェチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。(B1)を脱離可能な化合物でブロック化した化合物(B2)としては、前記(B1)とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアミンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。(B3)~(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記(B3)~(B5)とケ

トン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、（B1）および（B2）であり、さらに好ましいものは、（B1-1）と少量の（B1-2）の混合物、およびそれらのケトン類とのケチミン化合物であり、特に好ましいものはB1のケチミン化合物である。

【0020】さらに、必要により（B）と共に伸長停止剤を併用することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロック化したケチミン化合物などが挙げられる。

【0021】アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類（B）中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の当量比 $[\text{NCO}]/[\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}]/[\text{NH}_x]$ が2を超えたり $1/2$ 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0022】本発明の乾式トナーにおいては、プレポリマー（A）をアミン類（B）によって水系媒体中で伸長反応および/または架橋反応させた樹脂（i）がトナーバインダー成分となる。該（i）の重量平均分子量は、耐ホットオフセット性の点から、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。

【0023】また、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）と共に、（A）と（B）との水系媒体中での反応時に、（A）および（B）と反応しないポリマー「いわゆるデッドポリマー」（C）を系内に含有させることもできる。すなわち、乾式トナーとした時のトナーバインダー成分として、プレポリマー（A）を水系媒体中で伸長反応および/または架橋反応させた樹脂（i）と共に、伸長反応または架橋反応させていない樹脂（ii）を含有させることもできる。（C）すなわち（ii）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、（i）単独使用より好ましい。（i）と（ii）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（i）を形成する（A）と、（ii）である（C）は類似の組成が好ましい。すなわち、（A）がポリエステルプレポリマー（A1）の場合には、（C）としては、ポリオール（a）とポリカルボン酸（b）との重縮合物が好ましい。（a）、（b）として好ましいものも（A1）の場合と同様である。（ii）のピーク分子量は、通常1000～10000、好ましくは1500～10000、さらに好ましくは2000～8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、1000

0を超えると低温定着性が悪化する。

【0024】（ii）を含有させる場合の（i）と（ii）の重量比は、通常 $5/95 \sim 80/20$ 、好ましくは $5/95 \sim 30/70$ 、さらに好ましくは $5/95 \sim 25/75$ 、特に好ましくは $7/93 \sim 20/80$ である。

（i）の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0025】本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0026】着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、バラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。着色剤の含有量は通常2～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0027】また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールビスステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち、好ましいものはポリアルカン酸エステルである。トナー中のワックスの含

有量は通常0~40重量%であり、好ましくは2~30重量%、特に好ましくは3~25重量%である。

【0028】本発明の乾式トナーにおいては、さらに、荷電制御剤および流動化剤を使用することもできる。荷電制御剤としては、公知のもの、すなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。荷電制御剤の含有量は通常0~5重量%である。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものをを用いることができる。

【0029】本発明において、(A)の伸長反応および/または架橋反応により形成された粒子の粒径は、現像性と解像度の観点から、中位径(d50)が通常2~20 μ m、好ましくは3~15 μ m、さらに好ましくは4~8 μ mである。形状は球状であるほうが流動性の観点から好ましい。

【0030】本発明の乾式トナーの製法を説明する。トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー(A)からなる分散体を、(B)と反応させて形成される。水系媒体中でプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にプレポリマー(A)からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー(A)と他のトナー原料(着色剤、離型剤、荷電制御剤など)は、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0031】分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~3000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150℃(加圧下)、好ましくは40~98℃である。高温なほうが、プレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0032】プレポリマー(A)100部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましく

は100~1000重量部である。50重量部未満では(A)の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。分散剤としては、水溶性高分子(ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなど)、無機粉末(炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、ハイドロキシアパタイト粉末、シリカ微粉末など)および界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど)など公知のものが使用できる。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および/または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0033】さらに、プレポリマー(A)からなる分散体の粘度を低くするために、(A)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および/または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0034】伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0035】この分散体を伸長および/または架橋反応させて形成されたトナー粒子を遠心分離器、スバクラフィルター、フィルタープレスなどにより固液分離し、得られた粉末を乾燥することによって本発明の乾式トナーが得られる。得られた粉末を乾燥する方法としては、流動層式乾燥機、減圧乾燥機、循環乾燥機など公知の設備を用いて行うことができる。また、必要に応じ、風力分級器などを用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

【0036】本発明の乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂(アクリル樹脂、シリコーン樹脂など)により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなど

11

の部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。本発明の乾式トナーは複写機、プリンターなどにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。支持体に定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などが適用できる。

【0037】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0038】

【実施例】実施例1

（プレポリマーの製造例）冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート188部と2時間反応を行い重量平均分子量12000のイソシアネート基含有プレポリマー（1）を得た。

（ケチミン化合物の製造例）攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行いケチミン化合物（1）を得た。

（デッドポリマーの製造例）上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、テレフタル酸138部およびイソフタル酸138部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応して、ピーク分子量2300、水酸基価55、酸価1のデッドポリマー（1）を得た。

（トナーの製造例）ビーカー内に前記のプレポリマー（1）15.4部、デッドポリマー（1）64部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート20部、シアニンブルーKRO（山陽色素製）4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物（1）2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液（1）とする。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液（日本化学工業（株）製スーパタイト10）294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液（1）を投入し10分間

12

攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径d50が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ（アエロジルR972：日本アエロジル製）0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー（1）を得た。トナー（1）中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は14000、数平均分子量は2000、ガラス転移点（Tg）は52℃であった。評価結果を表1に示す。

【0039】実施例2

（プレポリマーの製造例）実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物669部、イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させ、重量平均分子量15000のプレポリマー（2）を得た。

（トナーの製造例）ビーカー内に前記のプレポリマー（2）15.5部、デッドポリマー（1）64部、酢酸エチル78.8部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、トリメチロールプロパントリベヘネート20部、シアニンブルーKRO（山陽色素製）4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物（1）2.4部およびジブチルアミン0.036部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液（2）とする。トナー材料溶液（2）を用い、分散温度を50℃に変える以外は実施例1と同様にしてトナー化し、粒径d50が6μmの本発明のトナー（2）を得た。トナー（2）中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は18000、数平均分子量は2000、ガラス転移点（Tg）は52℃であった。評価結果を表1に示す。

【0040】比較例1

（トナーバインダーの合成）ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキシド2部を触媒として重縮合し、重量平均分子量8,000の比較トナーバインダー（1）を得た。

（トナーの製造例）ビーカー内に前記の比較トナーバインダー（1）100部、酢酸エチル200部、シアニンブルーKRO（山陽色素製）4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させ、比較トナー材料溶液（1）を得た。次いで実施例1と同様にトナー化し、粒径d50が6μmの比較トナー（1）を得た。評価結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

トナーNo	粉体流動性	耐熱保存性	GLOSS	HOT
-------	-------	-------	-------	-----

	13			14
実施例1	0.37	19%	130℃	185℃
実施例2	0.36	17%	150℃	230℃以上
比較例1	0.35	21%	150℃	160℃

【評価方法】

①粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

②耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

③光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機(CLC-1; キヤノン製)の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

④ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0042】実施例3

(トナーの製造例) 着色剤をカーボンブラック(三菱化成(株)製 MA100) 8部に変える以外は実施例2と同様にしてトナー化し、粒径d50が6μmの本発明のトナー(3)を得た。評価結果を表2に示す。

【0043】実施例4

(デッドポリマーの製造例) ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量4300、水酸基価25、酸価7のデッドポリマー(2)を得た。

(トナーの製造例) ビーカー内に前記のプレポリマー(2) 28.8部、デッドポリマー(2) 69.2部、酢酸エチル99部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、モンタンワックスWE-40(ヘキストジャパン製) 5部およびカーボンブラック(三菱化成(株)製 MA100) 8部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物(1) 4.4部およびジブチルアミ

ン0.068部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(3)とする。トナー材料溶液(3)を用いる以外は実施例1と同様にしてトナー化し、粒径d50が6μmの本発明のトナー(4)を得た。トナー(4)中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は28000、数平均分子量は4300、ガラス転移点(Tg)は57℃であった。評価結果を表2に示す。

【0044】比較例2

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、80℃まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート14部を入れ110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量98000の変性ポリエステルを得た。ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量3800、水酸基価25、酸価7のデッドポリマーを得た。上記変性ポリエステル350部とデッドポリマー650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー(2)を得た。

(トナーの作成) 比較トナーバインダー(2) 100部、モンタンワックスWE-40(ヘキストジャパン製)および5部カーボンブラック(三菱化成(株)製 MA100) 8部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサ(三井三池化工機(株)製 FM10B)を用いて予備混合した後、二軸混練機((株)池貝製 PCM-30)で混練した。ついで超音速ジェット粉碎機ラボジェット(日本ニューマチック工業(株)製)を用いて微粉碎した後、気流分級機(日本ニューマチック工業(株)製 MDS-I)で分級し、粒径d50が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972: 日本アエロジル製) 0.5部をサンプルミルにて混合して、比較トナー(2)を得た。評価結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

トナーNo	粉体流動性	耐熱保存性	MFT	HOT
実施例3	0.36	17%	115℃	230℃
実施例4	0.34	9%	125℃	230℃以上
比較例2	0.27	32%	130℃	230℃

〔評価方法〕

①粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

②耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

③最低定着温度(MFT)

市販白黒複写機(SF8400A;シャープ製)を用いて定着評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

④ホットオフセット発生温度(HOT)

上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオ

フセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもって定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0046】

【発明の効果】本発明の乾式トナーおよびその製法は以下の効果を奏する。

1. 粉体流動性に優れ、現像性、転写性に優れる。
2. 容易に小粒径のトナーが得られ、鮮鋭性に優れる。
3. 耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
4. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
5. カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優れる。
6. 混練・粉砕が不要であり、また、多量の溶剤を必要としないことから経済的である。